بازیابی پیرومتالورژیکی فلز روی از غبار گالوانیزه با استفاده از فلاکس کلرید آمونیم*

(یادداشت پژوهشی)

حمیدرضا کریمی زارچی[۱]

چکیده

در این تحقیق با مطالعه میدانی و بررسی فلاکس‌های مختلف، از نشادر یا کلرید آمونیم جهت بازیابی پیرومتالورژیکی فلز روی از غبار روی که مقدار حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد وزنی از ضایعات حاصل از فرایند گالوانیزاسیون را تشکیل می‌دهد استفاده شد. مکانیزم عملکرد این کمک ذوب در استحصال مذاب روی تشریح گردید. مقادیر راندومان بازیابی روی در محدوده دمایی ۵۰۰ تا۷۰۰ درجه سانتیگراد، زمان ۰ تا ۴۰ دقیقه و مقادیر اختلاط ۰ تا ۲۰ درصد وزنی فلاکس در غبار مورد بررسی قرار گرفت. بهترین راندومان بازیابی (٪۸۵) در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد، درصد اختلاط ۲۰ درصد وزنی کلرید آمونیم در غبار و زمان ۲۰ تا ۳۰ دقیقه مشاهده گردید.

واژه‌های کلیدی فلاکس مناسب ذوب، کلرید آمونیم، استخراج پیرومتالورژیکی فلز روی، غبار گالوانیزه

Pyrometallurgical Recovery of Metallic Zinc from Galvanizing Dust by Using Ammonium Chloride Flux

H. R. Karimi Zarchi

Abstract

Having investigated the different reports and various fluxes, ammonium chloride was eventually selected for pyrometallurgical recovery of metallic zinc from the galvanizing flue dust in the present work. This flue dust constitutes 10 to 15 wt.% of galvanizing wastes. The mechanism of ammonium chloride in the extraction of the metallic zinc from the galvanizing dust was explained. Furthermore, the efficiencies of zinc recoveries in the temperature range of 500 to 700 ºC, treating time of 0 to 40 minutes and mixing percentages of 10 to 30wt% fluxes were investigated. The optimum efficiency of zinc recovery was calculated equal to 85% which was observed in the temperature 600ºC, flux mixing ratio of 20wt% and treating time of 20 to 30 minutes.

Keywords Melting Flux, Ammonium Chloride, Pyrometallurgical extraction of Metallic Zinc, Galvanizing Flue Dust.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۸/۵ و نسخهٔ پایانی ۹٦/۲/۱۲ آن در تاریخ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) استادیار دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه یزد.

Email: karimizarchi@yazd.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v30i1.59870

مقدمه

فلز روی در حمام های مورد استفاده برای فرایند گالوانیزه کردن فولادها و یا چدن‌ها، به سه صورت عمده تلف می‌شود: الف) غبار (Dust)، ب) سرباره (Slag)، ج) تفاله (Dross). با توجه به این که دمای ذوب فلز روی خالص ٤۲۰ درجه سانتیگراد بوده و فشار بخار مذاب آن بالا می‌باشد لذا به هنگام فعالیت حمام‌های روی در محدوده دمایی ٤۳۰ تا ٤۹۰ درجه سانتیگراد مقدار قابل توجهی از این روی به صورت بخار درآمده، پس از جمع آوری این گازها از روی سطح حمام‌های مذاب و سپس سرد شدن به غبار تبدیل می‌گردند. از آنجایی که این بخارات با اتمسفر محیط در تماس می‌باشند لذا بخشی از این بخارات به اکسید روی تبدیل می‌شوند. این غبارها بسته به شرایط و سیستم جمع آوری شامل ۷۵تا ۹۰ درصد روی فلزی،۱۰ تا ۲۰ درصد اکسید روی و مابقی ترکیباتی چون کلرید روی، کلرید سرب و ... می باشند [1]. سرباره دومین نوع از ضایعات فرایند گالوانیزاسیون بوده و بر روی سطح حمام‌های مذاب تشکیل می‌شود که معمولا به صورت دستی و روزانه جمع آوری می‌گردد. قسمت اعظم سرباره از اکسید روی، روی فلزی، اکسی کلرید روی $Zn_5(OH)_8Cl_2$ تشکیل یافته و حاوی مقادیر جزئی کلرید روی، کلرید سرب، اکسید سرب نیز است [1,2] سومین ضایعات فرایند گالوانیزاسیون –تفاله– از جمع آوری ذرات جامدی که در حمام‌های مذاب روی معلق می‌باشند در فواصل نسبتا طولانی چند هفته تا چند ماه به دست می‌آید. این کار بوسیله توری با منافذ ریز انجام می‌گیرد. این تفاله‌ها حاوی روی فلزی، ترکیبات بین فلزی Fe-Zn، ترکیبات بین فلزی Fe-Zn-Al و یا Fe-Zn-Mg می باشند (توجه شود مقادیر جزئی آلومینیم و یا منیزیم جهت بهبود خواص پوشش گالوانیزه به حمام‌های مذاب روی اضافه می‌شود) [1,2]. آمارها نشان می‌دهد که تلفات روی به سه صورت غبار، سرباره و تفاله می‌تواند به ٤۰ درصد وزن روی استفاده شده در حمام مذاب برسد [2]. حال با توجه به این که ٤۷ درصد از روی تولید شده در دنیا در صنعت گالوانیزه مصرف شده [2] و تقریبا سالانه ۱۳/۵ میلیون تن [3] فلز روی در دنیا تولید می‌شود لذا ملاحظه می گردد تقریبا ۲/۵ میلیون تن روی سالانه در صنعت گالوانیزاسیون دنیا تلف شده که مقدار قابل توجهی می‌باشد. از طرف دیگر با توجه به این که در سال ۲۰۰٦ میلادی قیمت روی حدودا سه برابر گردید [2]. و این قیمت کم و بیش تا سالیان اخیر ادامه پیدا نموده است هزینه هدر رفتن آن در ضایعات قابل توجه شده و بنابراین بازیابی آن از این منابع ضایعاتی اهمیت پیدا نموده است. تحقیق حاضر به منظور یافتن راه حلی مناسب و اقتصادی برای بازیابی روی از غبار گالوانیزاسیون که بخش عمده آن فلز روی خالص است انجام شد.

بررسی مطالعات و تحقیقات پیشین در خصوص بازیابی روی از منابع اولیه و ثانویه نشان داد که روش‌های به کار گرفته شده برای بازیابی روی را می‌توان به دو دسته‌ی: روش هیدرومتالورژیکی [4-9]و روش‌های پیرومتالورژیکی [1,2,6,10,11] تقسیم‌بندی نمود. روش هیدرومتالورژیکی همان فرایندی است که در استخراج روی از کانه‌های معدنی انجام می‌شود. این روش عبارت است از لیچینگ ترکیبات حاوی روی در حلال مناسب (عمدتا اسید سولفوریک)، سپس غنی سازی محلول لیچ حاصل شده از یون‌های روی و در نهایت رسوب فلز روی در فرایند الکترووینینگ بر روی کاتدهای آلومینیمی [۱۲]. البته گزارش‌هایی وجود دارد که می‌توان روی حل شده در محلول را به صورت سولفات روی [9] و یا کربنات روی [13] نیز رسوب داد؛ بدیهی است در این حالت روی بازیابی شده، قابل برگشت و استفاده در صنعت گالوانیزه نمی‌باشد.

روش‌های پیرومتالورژیکی خود به دو دسته تقسیم بندی می‌شوند. اول روش‌هایی که مبتنی بر تبخیر فلز روی و یا احیای اکسید آن توسط یک ماده احیا کننده (عمدتا کربن) درون یک ریتورت و سپس کندانس کردن آن درون یک چگالنده می‌باشند [۱۲, 10]. بر همین اساس در یکی از روش‌هایی که گزارش شده است بخار روی فلزی که از حرارت ناشی از غوطه‌وری گندله‌های ساخته شده از ضایعات با ماده احیا کننده در مذاب چدن خام تولیدی کوره بلند احیا می‌شود کاملا به اکسید روی تبدیل شده و سپس این اکسید جمع‌آوری می‌گردد [11]. روش دوم مبتنی بر حفاظت و کمک به فرایند ذوب از طریق استفاده از یک فلاکس مناسب می‌باشد. آشکار است که در روش اخیر جهت بازیابی بایستی عمده‌ی روی موجود در ضایعات به صورت فلزی باشد [۱٤, 6, 1].

نکته حائز اهمیت در خصوص استفاده از روش هیدرومتالورژی و روش پیرومتالورژی مبتنی بر تبخیر برای بازیابی روی از غبار گالوانیزه این است که اولا استفاده از این روش‌ها در یک کارخانه گالوانیزاسیون مستلزم سرمایه‌گذاری ثابت اولیه‌ای است که این کارخانه‌ها به دنبال آن نبوده و یا بعضا از عهده تامین آن بر نمی‌آیند؛ و ثانیا راهبری این خطوط نیز نیازمند دانش فنی و تخصصی است که خود مسئله حاد و قابل تامل جداگانه‌ای است. بنابراین کارخانه‌های گالوانیزاسیون معمولا به دنبال دو راهکار اول برای بازیابی روی از غبارهای خود نبوده و ترجیح می‌دهند از روش ساده‌تر دیگری برای بازیابی روی خود استفاده نمایند. به همین دلیل در تحقیق حاضر تلاش شد تا با انتخاب یک فلاکس مناسب و به دست آوردن شرایط بهینه استفاده از آن، روش دوم متالورژیکی برای استحصال فلز روی از غبار گالوانیزه پیاده سازی گردد؛ به نحوی که بتوان روی بازیافت شده را به سلول‌های گالوانیزاسیون برگردانده و مورد استفاده مجدد قرار داد.

از طرفی فلاکس‌ها یا کمک ذوب‌هایی که در صنعت مورد استفاده قرار گرفته‌اند مختص صنعت استخراج و بازیابی فلزات نبوده بلکه در صنایع مختلف دیگری مانند لحیم‌کاری، سرامیک، شیشه‌سازی و جوشکاری نیز به کار برده شده‌اند. بنابراین در هر موردی بنابر شرایط و مقتضیات، از ماده‌ای خاص به عنوان فلاکس استفاده شده است. همین امر باعث شده طیف وسیعی از مواد شامل بورات‌ها، آلومینات‌ها، هالیدها، اکسیدها کربنات‌ها، نیترات‌ها و غیره برای این منظور مناسب بوده و مورد استفاده قرار بگیرند؛ بررسی مکانیزم عملکرد این فلاکس‌ها نشان می‌دهد که تقریبا می‌توان این مکانیزم‌ها را به دو دسته تقسیم‌بندی نمود. مکانیزم اول بر اساس کاهش دمای ذوب در اثر حل شدن فلاکس در ماده دیرگداز و یا محلول کردن ماده دیرگداز در خود قرار دارد. از فلاکس‌هایی که با این مکانیزم کار می‌کنند می‌توان به کربنات کلسیم (آهک) و فلورید کلسیم (فلوریت) که در کوره بلند برای روان‌سازی سرباره [15] استفاده می‌شوند اشاره نمود. مکانیزم دوم عملکرد فلاکس‌ها، مبتنی بر واکنش فلاکس با اجزای دیر ذوب و تبدیل‌آن‌ها به ترکیبات زود گداز می‌باشد؛ عموما هالیدهای آمونیم چنین خاصیتی را داشته و می‌توانند ترکیبات هالیدی زودگداز را ایجاد نمایند [۱٤, 6, 1]. لذا در این تحقیق استفاده کلرید آمونیم (نشادر) مد نظر قرار گرفت تا با به کار بردن آن، اکسید روی موجود در غبار با دمای ذوب ۱۹۷۵ درجه سانتیگراد به کلرید روی با دمای ذوب ۲۹۰ درجه سانتیگراد تبدیل گردد. همچنین شایان ذکر است که کلرید آمونیم در میان دیگر هالیدهای آمونیم فراوانی بیشتری داشته و لذا قیمت به مراتب کمتری دارد.

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، غبار گالوانیزاسیون مصرفی به وسیله

تکنیک‌های پراش اشعه ایکس و فلورسان اشعه ایکس تحت آنالیز قرار گرفت تا به صورت دقیق، ترکیب شیمیایی و فازهای موجود در آن مشخص شوند. همچنین در این تحقیق از نشادر یا کلرید آمونیم گرید صنعتی با خلوص ۹۹ درصد به عنوان فلاکس استفاده گردید. برای انجام آزمایش‌ها ابتدا مقدار ۱۲۰ گرم از غبار توزین شده و با مقادیر مختلف نشادر به منظور دستیابی به مخلوط‌های پودری حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی فلاکس به طور کامل مخلوط گردیدند (جدول ۱). سپس مخلوط همگن حاصل به بوته‌های چینی با حجم ۱۰۰ میلی لیتر ریخته شده و به کوره که در دماهای ۵۰۰، ٦۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد تنظیم شده بود منتقل شدند. پس از گذشت زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ٤۰ دقیقه بوته‌ها از کوره خارج شده و با توجه به این که سرباره حاصله بر روی مذاب روی قرار می‌گیرد ابتدا این سرباره در قالب های مخصوص ریخته شده و سپس بعد از جدا کردن سرباره، مذاب روی حاصل در قالب‌های مسی جداگانه ریخته گری شدند. در نهایت اوزان بلوکه‌های روی و سرباره بدست آمده، توسط یک ترازو با دقت ±۰/۰۱g توزین و ثبت گردیدند. از دستگاه اسپکترومتری نشری یا کوانتومتر به منظور اندازه‌گیری خلوص بلوکه‌های روی به دست آمده استفاده شد.

جدول ۱ شرایط مختلف طراحی شده برای آزمایش‌های بازیابی روی از غبار به همراه نتایج حاصله

ردیف	مقدار غبار (g)	مقدار نشادر (g)	درصد وزنی نشادر	دما (°C)	۱۰دقیقه		۲۰دقیقه		۳۰دقیقه		٤۰دقیقه	
					وزن بلوکه روی (g)	وزن سرباره (g)	وزن بلوکه روی (g)	وزن سرباره (g)	وزن بلوکه روی (g)	وزن سرباره (g)	وزن بلوکه روی (g)	وزن سرباره (g)
۱	۱۲۰	۱۳/۳۳	۱۰	۵۰۰	ذوبی صورت نگرفت		۱۰٦/٦۳	۲۰/۱۹	۱۰۷/۲۲	۱۸/۵	۱۰٦/۵۳	۲۰/۷
۲				٦۰۰	۱۰۷/۳۳	۲۰/٤۰	۱۰۷/٦٦	۲۰/۰۹	۱۰۷/٤	۱۹/۳۵	۱۰٦/٦۳	۱۸/٦
۳				۷۰۰	۱۰٦/۳۰	۱۷/۲۵	۱۰۷/۳۳	۱۵/۵۵	۱۰۷/۰۰	۱٦/٦۳	۱۰٦/۰۹	۱۳/۱۵
٤	۱۲۰	۳۰	۲۰	۵۰۰	ذوبی صورت نگرفت		۹۵/۱۲	٤۳/۱۰	۹٤/۸۵	٤٤/٤۵	۹٤/۵٤	٤۳/۵۵
۵				٦۰۰	ذوبی صورت نگرفت		۹۷/۱٤	۳۹/٤٤	۹۷/۷۸	۳۹/٤۳	۹۷/۱۲	۳۹/۲٤
٦				۷۰۰	۹۷,٤۰	۳۳/۲۰	۹٦/۲۵	۳۳/۸۵	۹٦/۱۰	۳۳/۵۵	۹۵/۹۰	۳۳/۱۰
۷	۱۲۰	۵۱/٤۳	۳۰	۵۰۰	ذوبی صورت نگرفت		۸٤/٤۲	٦۱/۹۷	۸۲/٤۵	٦۳/۸۵	۸۱/٦۸	۵۳/۵۰
۸				٦۰۰	ذوبی صورت نگرفت		۸۷/۹۷	٤۸/٦۰	۸۷/۱۷	٤۱/۳۸	۸٦/۸۸	٤۵/۵۲
۹				۷۰۰	۸۷/۰۰		۸۷/۵۰	٤۹/٦۰	۸۵/۳۰	٤۵/۵۰	۸٤/۵۰	٤٤/۸۰

نتایج و بحث

ترکیب شیمیایی غبار و فازهای موجود در آن

تفسیر همزمان نتایج حاصل از فلورسان اشعه ایکس (XRF) و پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که روی کل موجود در نمونه غبار استفاده شده در این تحقیق برابر با ۹۳/٦ درصد وزنی و فازهای موجود در این غبار شامل روی فلزی، اکسید روی و کلرید روی می‌باشند که مقادیر هر کدام به ترتیب برابر با ۸۰/٥٦، ١٤/٨٤ و ١/٤٢ درصد وزنی اندازه‌گیری و محاسبه گردید.

حرارت دهی غبار بدون حضور فلاکس

به دلیل این که غبار گالوانیزاسیون از ۸۰ درصد وزنی روی فلزی تشکیل شده و نقطه ذوب فلز روی پایین و برابر با ٤٢٠ درجه سانتیگراد می‌باشد لذا تصور اولیه این است که بایستی با حرارت دهی آن ورای ٤٢٠ درجه سانتیگراد، غبار روی به مذاب تبدیل شود؛ ولی در عمل مشاهده شد که این اتفاق رخ نمی‌دهد. مشاهدات نشان داد که با حرارت دهی پودر غبار در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت حتی تا ۱ ساعت منجر به تشکیل مذاب نمی‌شود؛ این امر به دلیل آن است که از یک طرف غبار به صورت پودر بوده که سطح ویژه آن بالاست و از طرف دیگر چون حرارت دهی در اتمسفر محیط انجام می‌شود و ذرات پودر با اکسیژن هوا در تماس هستند لذا بر روی سطح ذرات یک لایه‌ای از اکسید روی تشکیل شده و با گذشت زمان این لایه ضخیم گشته و تا جایی ادامه می‌یابد که کل ذرات روی فلزی به روی اکسیدی تبدیل شوند. بنابراین حرارت دهی پودر غبار ورای نقطه ذوب روی به منظور جداسازی آن از طریق تشکیل مذاب فلزی خالص امکان پذیر نیست.

حرارت‌دهی غبار در حضور کلرید آمونیم و مکانیزم عملکرد آن

همانگونه که در بخش مقدمه اشاره شد پس از بررسی فلاکس‌های متفاوت و انجام آزمایش‌های اولیه، کلرید آمونیم جهت بازیابی روی از غبار گالوانیزه مناسب و عملیاتی تشخیص داده شد. استفاده از کلرید آمونیم به عنوان فلاکس نشان داد که به واسطه واکنش‌هایی که در جدول (۲) ذکر شده است محصولاتی ایجاد می‌کند که می‌تواند به عنوان کمک ذوب عمل نماید؛ و چنانچه شرایط مناسبی (از جمله دما، زمان و درصد فلاکس) انتخاب شوند می‌تواند منجر به ذوب شدن غبار گالوانیزه گردد. مشاهدات نشان داد که چنانچه مقدار کافی پودر نشادر یا همان کلرید آمونیم به غبار اضافه شده و در کوره حرارت داده شود از دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد واکنش تجزیه کلرید آمونیم (واکنش ۱ در جدول (۲)) شروع شده و گازهای آمونیاک و اسید هیدروکلریدریک تشکیل می‌شود. این گازها از طرفی اتمسفر محیط را از ذرات غبار دور ساخته و از طرف دیگر محیط را احیایی می‌نمایند. گاز احیایی آمونیاک می‌تواند با اکسیژن اتمسفر محیط وارد واکنش شده (واکنش ۲ جدول (۲)) و با مصرف اکسیژن موجود، ذرات غبار را از اکسید شدن مصون نماید. در ادامه گاز اسید هیدروکلریدریک با اکسید روی موجود در غبار (طبق واکنش ۳ جدول (۲)) واکنش داده و منجر به تولید کلرید روی می‌گردد که نقطه ذوب آن برابر با ۲۹۰ درجه سانتیگراد و کمتر از دمای ذوب خود روی (٤٢٠ درجه سانتیگراد) است. لذا این کلرید پس از تشکیل به صورت مذاب درآمده و ذرات غبار را پوشانده و با قطع تماس اتمسفر محیط، از آن‌ها در مقابل اکسیداسیون محافظت می‌نماید. این امر تا جایی ادامه می‌یابد که مخلوط پودری کاملا به صورت مذاب درآید. سپس با توجه به این که چگالی کلرید روی ($\rho_{ZnCl_2} = 2.91\, g/cm^3$) به مراتب کمتر از چگالی فلز روی ($\rho_{Zn} = 7.14\, g/cm^3$) می‌باشد در نتیجه کلرید روی مذاب بر روی مذاب قرار گرفته و به صورت سرباره قابل جمع‌آوری می‌باشد. چنانچه مقدار فلاکس استفاده شده کفایت نماید مذاب روی به دست آمده بیش از ۹۹/۸ درصد وزنی خلوص داشته و قابل برگرداندن به دیگ‌های مذاب گالوانیزه می‌باشد.

جدول ۱ واکنش‌های فلاکس کلرید آمونیم به هنگام حرارت‌دهی مخلوط آن با غبار گالوانیزه

واکنش (۱)	$NH_4Cl \rightarrow NH_3(g) + HCl(g)$
واکنش (۲)	$NH_3(g) + 7/2\ O_2(g) \rightarrow NO_2(g) + 3/2\ H_2O\ (g)$
واکنش (۳)	$ZnO(s) + 2HCl(g) \rightarrow ZnCl_2\ (l) + H_2O\ (g)$
واکنش (٤)	$2NH_4Cl + ZnO \rightarrow 2NH_3 + ZnCl_2 + H_2O$
واکنش (۵)	$2NH_4Cl + Zn\ (l) \rightarrow 2NH_3\ (g) + ZnCl_2 + H_2\ (g)$

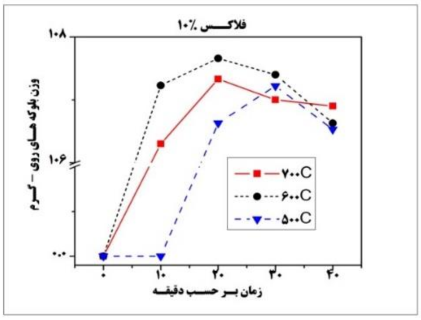
تاثیر پارامترهای زمان و دما بر بازیابی روی و تعیین شرایط بهینه

نتایج ارائه شده از بازیابی روی در شرایط مختلف به صورت نقاطی در شکل (۱) رسم شده‌اند؛ دقت شود در شرایطی که زمان کافی نبوده و ذوبی حاصل نشده است مانند زمان ۱۰ دقیقه در دماهای ۵۰۰ و ٦۰۰ درجه سانتیگراد، مقدار وزن بلوک روی استحصال شده برابر با صفر منظور گردیده و در نمودار لحاظ شده است. بررسی و مشاهده این نقاط نشان می‌دهد یک نقطه بیشینه برای وزن روی استحصال شده در هر دما وجود دارد. حال چنانچه نقاط مربوط به حالت ۱۰ درصد فلاکس (شکل (۱-الف)) در نظر گرفته شود دیده می‌شود که نقاط مربوط به دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد تقریباً در زیر نقاط دو دمای دیگر قرار گرفته و نقطه بیشینه، در زمان ۳۰ دقیقه می‌باشد. اما با افزایش دما این نقطه بیشینه به سمت مدت زمان‌های کمتر سوق پیدا می‌کند. به نحوی که این زمان در دمای ٦۰۰ درجه سانتیگراد حول نقطه ۲۰ دقیقه مشاهده شده و در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد نیز نقطه بیشینه همین زمان است. نکته حائز اهمیت در خصوص زمان بازیابی این است که وقوع ذوب، مستلزم صرف زمان خاصی است تا با گذشت این زمان، نشادر طبق مکانیزم توضیح داده شده، عمل نموده و به ذوب شدن غبار کمک نماید. اما از طرف دیگر با تشکیل مذاب روی، با توجه به این که روی دارای فشار بخار بالایی است لذا با ادامه و طولانی شدن فرایند، مذاب روی تبخیر شده و تلف می‌گردد. به همین دلیل است که با زیاد شدن زمان حرارت دهی، با عبور از نقطه بیشینه، مقدار وزن روی استحصال شده کاهش می‌یابد. بررسی نقاط شکل (۱-ب) و (۱-ج) نشان می‌دهد که با افزایش درصد فلاکس مدت زمان لازم برای استحصال بیشترین وزن روی تغییری نکرده و همین زمان ۲۰ یا ۳۰ دقیقه می باشد. بنابراین می‌توان ارزیابی نمود که زمان بهینه جهت عملکرد فلاکس در حفاظت از غبار و بازیابی روی، محدوده زمانی ۲۰ تا ۳۰ دقیقه است.

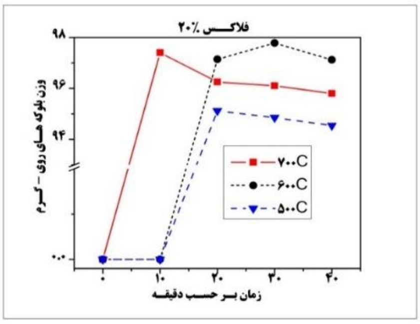
از طرف دیگر ملاحظه این نقاط نشان می‌دهد نقاطی که با دایره‌ی توپر برای زمان‌های ۲۰ و ۳۰ دقیقه مشخص شده‌اند در هر سه نمودار شکل (۱) از بقیه نقاط در همین محدوده زمانی بالاتر قرار گرفته‌اند. این بدان معناست که اوزان روی استحصال شده در دمای ٦۰۰ درجه سانتیگراد از دو دمای دیگر در این محدوده زمانی بیشتر است و لذا دمای بهینه نیز برای بازیابی روی از غبار دمای ٦۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. برای پی بردن به دلیل اینکه چرا با افزایش دما بالاتر از دمای ٦۰۰ درجه سانتیگراد وزن روی استحصال شده کاهش می‌یابد بایستی فشار بخار روی مذاب در دماهای ٦۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد مد نظر قرار بگیرد. با توجه به این که فشار بخار روی مذاب از رابطه (۱) [16]:

$$\ln\left(P_{Zn(l)}\right) = \frac{15250}{T} - 1.255\ \ln(T) + 21.79 \qquad (۱)$$

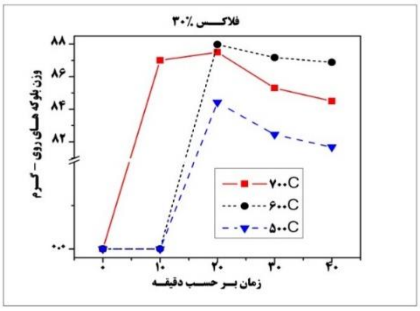
تبعیت می کند لذا $\frac{P_{Zn}(at\ 700ºC)}{P_{Zn}(at\ 600ºC)} = 5.25$ بوده و این بدان معناست که مقدار تبخیر شدن روی در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد حدودا پنج برابر بیش از دمای ٦۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. لذا این امر باعث خواهد شد مقدار روی بازیابی شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به صورت بخار درآمده و تلف شود. به همین دلیل دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد نسبت به دمای ٦۰۰ درجه سانتیگراد دمای مناسبی برای بازیابی روی نمی‌باشد.



(الف)



(ب)

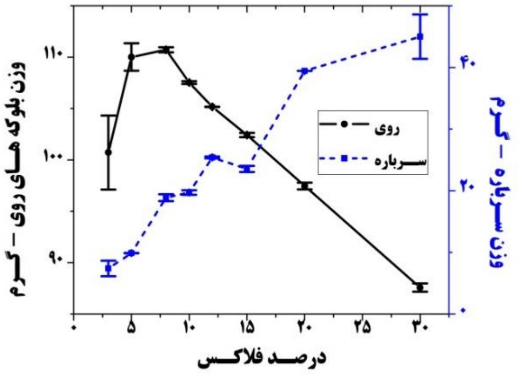


(ج)

شکل ۱ مقایسه وزن روی استحصال شده در زمان‌های مختلف با استفاده از الف)۱۰ ب)۲۰ ج) ۳۰ درصد وزنی فلاکس کلرید آمونیم

اثر مقدار فلاکس و تعیین درصد بهینه آن

پس از تعیین دما و محدوده زمانی بهینه، آزمایش‌هایی با درصدهای مختلف ۲، ۵، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی فلاکس در دمای ٦۰۰ درجه سانتیگراد و زمان‌های ۲۰ و ۳۰ دقیقه طراحی و انجام شد. برای این منظور مخلوط ۱۲۰ گرم غبار به همراه مقدار فلاکس لازم مورد استفاده قرار گرفت. میانگین مقادیر روی بازیابی شده به همراه میانگین اوزان سرباره به دست آمده در هر درصد وزنی فلاکس در شکل (۲) ارائه شده است.



شکل ۲ اثر درصد وزنی فلاکس بر مقدار روی بازیابی شده و همچنین سرباره به دست آمده در دمای ٦۰۰ درجه سانتیگراد در زمان‌های بهینه

اولین نگاه به این نقاط نشان می‌دهد با توجه به این که وزن روی به دست آمده در مقدار ۸ درصد فلاکس، بیشترین می‌باشد پس بایستی این مقدار، مقدار بهینه فلاکس مصرفی در بازیابی روی باشد؛ اما تدقیق بیشتر در کیفیت روی استحصال شده نشان داد که اولا سیالیت مذاب روی استحصال شده در درصدهای فلاکس زیر ۱۰ درصد کم است و ثانیا درون بلوکه‌های روی نیز مقدار زیادی آخال دیده می‌شود که مربوط به ناخالصی و اکسید روی موجود در غبار بوده و لذا فلز روی به دست آمده خالص نیست. از طرف دیگر آنالیز عنصری بلوکه‌های روی نشان داد که بیشترین خلوص روی بازیابی شده برابر با ۹۹/۸ درصد بوده و مربوط به نمونه‌هایی است که در ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی فلاکس تولید شده‌اند. برای پی بردن به اینکه کدام درصد وزنی فی مابین ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی بایستی به عنوان ملاک بهینه مد نظر قرار گیرد بایستی به این نکته توجه شود که مقدار بهینه فلاکس مقداری است که طبق واکنش ٤ جدول (۱) برای کلرید کردن تمام اکسیدی که درون غبار وجود دارد کافی باشد. چرا که اگر مقدار فلاکس استفاده شده کمتر از این مقدار باشد تمام اکسید روی، تشکیل سرباره نداده و از مذاب روی جدا نمی‌شود؛ و از طرف دیگر چنانچه مقدار فلاکس از این مقدار بیشتر باشد طبق واکنش ٥ جدول

(۱) با روی فلزی وارد واکنش شده و موجب هدر رفتن روی فلزی در سرباره می‌گردد. این نکته دلیل همین واقعیتی است که نقاط مربوط به سرباره در شکل (۲) همواره با افزایش درصد فلاکس افزایش از خود نشان داده‌اند. حال به منظور به دست آوردن مقدار فلاکس کلرید آمونیم مورد نیاز برای تبدیل تمام اکسید روی موجود در ۱۰۰ گرم غبار، محاسبه‌ای بر اساس ضرایب استوکیومتری واکنش ٤ انجام گرفت (رابطه ٦). این محاسبه نشان داد مقدار ۱۹/٤۹ گرم کلرید آمونیم برای تبدیل تمام ۱٤/۸٤ گرم اکسید روی موجود در ۱۰۰ گرم غبار مورد نیاز است. این مقدار معادل ۱٦/۳ درصد وزنی کلرید آمونیم در مخلوط غبار و فلاکس بوده و نزدیک به مقدار فلاکس ۲۰ درصدی است که بیشترین خلوص روی بازیابی شده در آن مشاهده گردید.

$$W_{NH_4Cl} = \frac{2W_{ZnO}}{M_{ZnO}} \times M_{NH_4Cl} = \frac{2\times14.84}{81.38} \times 53.45 = 19.49 \qquad (٦)$$

نتیجه گیری

پژوهش حاضر با هدف انتخاب فلاکس مناسب برای استحصال روی مذاب از ضایعات غبار صنعت گالوانیزاسیون و همچنین تعیین شرایط بهینه آن انجام گرفت. غبار گالوانیزاسیونی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت تقریبا از ۸۰ درصد وزنی روی فلزی تشکیل شده بود. بررسی‌ها نشان داد که فلاکس کلرید آمونیم ضمن دارا بودن قابلیت بازیابی روی از غبار، ماده‌ای ارزان، فراوان و در دسترس می‌باشد. آزمایش‌ها نشان داد راندومان بهینه بازیابی برابر با ٪۸۵ است. این راندمان در شرایط بهینه بازیابی یعنی دمای ٦۰۰ درجه سانتیگراد، مقدار فلاکس ۲۰ درصد و زمان ۲۰ تا ۳۰ دقیقه به دست آمد.

مراجع

1. Barakat M.A., "The pyrometallurgical processing of galvanizing zinc ash and flue dust", *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 55, pp. 26-29, (2003).
2. Bright M.A., Deem N.J., Fryatt J., "The advantages of recycling metallic zinc from the processing wastes of industrial molten zinc applications", *The Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 1-9, (2007).
3. Tolcin A.C., "Zinc" U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, (2015).
4. Dutra A.J.B., Paiva P.R.P., Tavares L.M., "Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust", *Minerals Engineering*, Vol. 19, pp. 478-485, (2006).
5. Oustadakis P., Tsakiridis P.E., Katsiapi A., Agatzini-Leonardou S., "Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 179, pp. 1-7, (2010).
6. Rabah M.A., El-Sayed A.S., "Recovery of zinc and some of its valuable salts from secondary resources and wastes", *Hydrometallurgy*, Vol. 37, pp. 23-32, (1995).
7. Shawabkeh R.A., "Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust", *Hydrometallurgy*, Vol. 104, pp. 61-65, (2010).

8. Tsakiridis P.E., Oustadakis P., Katsiapi A., Agatzini-Leonardou S., "Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 179, pp. 8-14, (2010).
9. Serdar Aktas M.A.E.A., "Recovery of zinc from galvanized scraps", *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, Vol. 26, pp. 395-402, (2002).
10. Matsuoka T., Kurozu S., "Process for recovering valuable metals from an iron dust containing a higher content of zinc", US Patent 5279643 A, (1986).
11. Sakamoto N., Takemoto K., Yamamoto N., Ohkochi I., Iwata Y., "Zinc recovery from zinc-bearing dusts by use of sensible heat of hot metal", *ISIJ International*, Vol. 35, pp. 1323-1330, (1995).

۱۲. رضوی زاده ح.، "متالورژی سرب و روی"، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف, (۱۳۹۲).

13. SÖNmez S., Aktas S., AÇMa E., "A study on the treatment of wastes in hot dip galvanizing plants", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 42, pp. 289-300, (2003).

۱٤. کریمی زارچی ح. ر.، "ا ستخراج فلز روی از ضایعات غبار صنعتی حا صل از فرایند گالوانیزه"، *پنجمین کنفرانس بین المللی مهند سی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و جامعه ریخته گران ایران*, شیراز, (۱۳۹۵).

15. Geerdes M., Toxopeus H., Van Der Vliet C., Chaigneau R., Vander T., "Modern blast furnace ironmaking: an introduction", IOS Press, (2009).
16. Gaskell D.R., "Introduction to the thermodynamics of materials", Taylor & Francis, (2003).